

Translated Excerpt of Japanese Laid-Open Patent Publication
No. 2001-11372

[0018] When carrying out the present invention, other than the
5 above mentioned particles of PTFE, PAI and alumina, and the
whiskers or particles of silicon nitride, various types of
additives may be used for facilitating coating and improving
coating property. Additives that can be used include solvent,
solid lubricant, pigment, dispersion stabilizer, surface
10 adjuster, thixotropy adder, defoamer, viscosity adjuster,
antigelling agent, ultraviolet absorbent, light stabilizer,
elasticizer, anti-color separation agent, anti-skinning agent,
anti-scratch agent, mildewproofing agent, antimicrobial agent,
antioxidant, antistatic agent, and silane coupling agent.

15 [0021] Pigments that can be used for the present invention
include carbon, titanium oxide, iron oxide, and calcium
carbonate.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-011372

(43)Date of publication of application : 16.01.2001

(51)Int.Cl. C09D179/08
C09D 5/00
C09D127/18
F02F 3/00

(21)Application number : 11-180566 (71)Applicant : DAIKIN IND LTD
TOYOTA MOTOR CORP
(22)Date of filing : 25.06.1999 (72)Inventor : YAMAGUCHI SEITARO
OGITA KOICHIRO
KATO SHINJI

(54) PAINT COMPOSITION AND PAINTED ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a paint composition that shows high adhesion to substrates, particularly adhesion to aluminum alloy and gives the paint film of excellent sliding properties, for example, resistance to abrasion, seize, and a low friction coefficient.

SOLUTION: This paint composition comprises 100 pts.wt. of polytetrafluoroethylene and polyamideimide at a weight ratio of (5-10)/(95-90) and 5-10 pts.wt. of alumina particles, or 1-10 pts.wt. of silicon nitride whiskers or particles. This paint composition is used as a paint film for the sliding part in an internal combustion engine, for example, pistons.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-11372

(P2001-11372A)

(43) 公開日 平成13年1月16日 (2001.1.16)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

FI

テーマコード* (参考)

C 0 9 D 179/08

C 0 9 D 179/08

4 J 0 3 8

5/00

5/00

G

127/18

127/18

F 0 2 F 3/00

F 0 2 F 3/00

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平11-180566

(22) 出願日

平成11年6月25日 (1999.6.25)

(71) 出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 山口 誠太郎

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(74) 代理人 100065226

弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗料組成物および塗装物品

(57) 【要約】

【課題】 基材、特にアルミニウム合金への密着性に優れ、耐摩耗性及耐焼付き性、低摩擦係数などの摺動特性に優れた塗膜を与える塗料組成物を提供する。

【解決手段】 ポリテトラフルオロエチレンとポリアミドイミドが重量比で5~10/95~90配合され、かつそれらの合計量100重量部に対し5~10重量部のアルミナ粒子または1~10重量部のチッ化ケイ素ウイスカーもしくは粒子を含む塗料組成物、および内燃機関のピストンなどの摺動部品として好適な塗装物品。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリテトラフルオロエチレンとポリアミドイミドとアルミナ粒子とからなり、ポリテトラフルオロエチレンとポリアミドイミドの組成が重量比で5～10／95～90であって、かつポリテトラフルオロエチレンとポリアミドイミドの合計量100重量部に対してアルミナ粒子を5～10重量部含む塗料組成物。

【請求項2】 ポリテトラフルオロエチレンとポリアミドイミドとチッ化ケイ素のウイスキーまたは粒子とからなり、ポリテトラフルオロエチレンとポリアミドイミドの組成が重量比で5～10／95～90であって、かつポリテトラフルオロエチレンとポリアミドイミドの合計量100重量部に対してチッ化ケイ素のウイスキーまたは粒子を1～10重量部含む塗料組成物。

【請求項3】 ポリテトラフルオロエチレンが、数平均分子量が1,000以上1,000,000未満であって平均粒子径が0.01～20 μ mの粉末である請求項1または2記載の塗料組成物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の塗料組成物の塗膜を表面に有する塗装物品。

【請求項5】 請求項1～3のいずれかに記載の塗料組成物の塗膜をピストンスカート外周面に有する内燃機関のピストン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は基材への密着性および摺動特性に優れた塗膜を与える塗料組成物、ならびに該塗膜を表面に有する塗装物品に関する。本発明の塗料組成物の塗膜をピストンスカート外周面に設けるときは耐熱性、耐焼付き性、耐摩耗性に優れかつ低摩擦係数である内燃機関のピストンが得られる。

【0002】

【従来の技術】内燃機関において高回転、高圧縮比、軽量化および燃費向上対策として摺動部品表面に対する耐摩耗性、耐焼付き性などの摺動特性を従来にも増して改善する必要性が高まっている。このような内燃機関の摺動部材において、たとえばピストンスカート部の外周面に樹脂被覆層を形成する試みがなされている。そして、この樹脂被覆層の摺動特性を改善する手段として固体潤滑剤を含有する組成物が種々提案されている。

【0003】たとえば特許第2552523号明細書には、ポリアミドイミド樹脂などの耐熱性樹脂にポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂粉末、二硫化モリブデン粉末、チッ化ホウ素粉末、黒鉛粉末を添加した樹脂被覆層を外周面に有する内燃機関のピストンに関する開示がある。しかし、樹脂被覆層の摩擦係数を低下させるためにはフッ素樹脂の配合割合を増加させる必要があるが、フッ素樹脂の配合割合を増加させるとフッ素樹脂と耐熱性樹脂に結合力がなため樹脂被覆層の摩耗量が増加する欠点がある。

【0004】また、特開平1-317763号公報にはフッ素樹脂、アルミナなどの無機粉末、バインダからなる耐摩耗性および非粘着性滑面シート材の開示がある。フッ素樹脂、ポリアミドイミド、アルミナの配合については本文中に記載されている。しかし、具体的な組成範囲や実施例の記載はない。

【0005】また、特開平1-261514号公報にはポリアミドイミド(PAI)11.8～74.1重量%、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)13.5～54.8重量%およびアルミナ1.1～38.3重量%からなる摺動材料の開示がある。しかし、この組成範囲の樹脂組成物では耐摩耗性が充分ではなく、摺動用樹脂層を形成するためには基材の粗面化、加圧成形などの工程を必要とする。さらにここで使用するPTFEはファインパウダー、モールディングパウダーと呼ばれる成形用のものであって数平均分子量が100万以上の高分子量PTFEである。

【0006】また、特開平3-181558号公報には特定の化学構造をもつ熔融流動可能なPAI80～99重量%およびPTFE20～1重量%からなる樹脂組成物の開示がある。しかし、この組成範囲の樹脂組成物も耐摩耗性は充分ではなく、樹脂成形品を作製する場合、高温で圧縮成形する必要がある。成形加工する際にアルミナ繊維などを添加してもよいとの記載があるが、具体的な添加量や実施例の記載はない。

【0007】また、特開平8-127753号公報にはフルフルール、フルフリルアルコールのいずれかまたは両者を出発物質とし、硬化によりフラン樹脂となるフラン樹脂前駆体、平均粒子径20 μ m以下の粉状PTFEおよび平均粒子径10 μ m以下の真球アルミナからなる塗料組成物の開示があり、比較例2にPAI54重量%、PTFE33重量%、アルミナ10.5重量%、カーボン1.0重量%、シリカ1.0重量%、界面活性剤0.5重量%からなる塗料組成物が記載されている。しかし、この組成範囲の塗料組成物では耐摩耗性が良好ではない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、樹脂被覆層の摩擦係数を低下させるためにはフッ素樹脂の配合割合を増加させる必要があるが、フッ素樹脂の配合割合を増加させるとフッ素樹脂と耐熱性樹脂に結合力がなため樹脂被覆層の摩耗量が増加し、低摩擦係数と耐摩耗性を両立させることは困難であった。

【0009】上記課題を解決するため、本発明者らは、内燃機関のアルミニウム合金製ピストンにも適用可能な200℃以下での焼成が可能であり、耐熱性、耐油性、アルミニウム合金製基材への密着性、耐摩耗性などの塗膜物性がバランスよく達成できるPAI、塗膜表面の低摩耗係数と耐焼付き性を向上させることができるPTFE、および塗膜の耐摩耗性を向上させる目的で使用する

(3)

アルミナ粒子やチッ化ケイ素ウイスキーなどの充填材の配合組成を鋭意検討したところ、特定組成の塗料組成物が被塗装物である基材への密着性、摺動特性（低摩擦係数、耐摩耗性、耐焼付き性）に優れていることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、PTFEとPAIとアルミナ粒子とからなり、PTFEとPAIの組成が重量比で5～10/95～90であって、かつPTFEとPAIの合計量100重量部に対してアルミナ粒子を5～10重量部含む塗料組成物に関する。

【0011】また本発明は、PTFEとPAIとチッ化ケイ素のウイスキーまたは粒子とからなり、PTFEとPAIとの組成が重量比で5～10/95～90であって、かつPTFEとPAIの合計量100重量部に対してチッ化ケイ素のウイスキーまたは粒子を1～10重量部含む塗料組成物に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に使用するPTFEは摺動面へ潤滑性を付与し、低摩擦係数と耐焼付き性を向上させる働きをもつ。PTFEは工業的には懸濁重合や乳化重合で製造される。前述の特開平1-261514号公報で使用されているような成形用原料としてのPTFEは数平均分子量が100万以上と高く、非溶融加工性（380℃の溶融粘度が10⁸ポイズ以上）であるため他の溶融加工可能な樹脂に分散またはブレンドさせることが困難である。この高分子量PTFE粉末が分散・ブレンド用に不向きである大きな理由は、高分子量PTFE粉末が分散やブレンド工程中にフィブリル化を起こすからである。それゆえ、低分子量になるような条件で乳化または懸濁重合した数平均分子量が1000以上で100万未満の低分子量PTFEの微粒子や粉末が本発明の塗料組成物に好ましく用いられる。また、塗料中への分散安定性、形成された塗膜表面の平滑性が良好なことから平均粒子径が0.01～20μm、特に0.1～10μmの粉末状態のものが好ましい。

【0013】本発明では、塗膜形成用のマトリックスとして、樹脂耐熱性、耐油性、金属基材への密着性、耐摩耗性などの塗膜物性がバランスよく、200℃以下で焼成可能であるという理由でPAIを使用する。基材（被塗装物）がアルミニウム合金の場合、焼成温度が200℃を超えると、熱膨脹によってアルミニウム合金の寸法精度に狂いを生じるので特に内燃機関のピストンのように厳しい寸法精度が要求される基材に塗装するような場合には不都合である。PAIは分子構造中にアミド結合とイミド結合の双方を有する特徴があり、たとえばアミド基を分子内にもつ芳香族ジアミンとピロメリット酸などの芳香族4価カルボン酸との反応、無水トリメリット酸などの芳香族3価カルボン酸と4,4-ジアミノフェニルエーテルなどのジアミンやジフェニルメタンジイソ

シアネートのようなジイソシアネートとの反応、芳香族イミド環を分子内に有する二塩基酸とジアミンとの反応などにより製造される高分子量重合体である。

【0014】本発明において耐摩耗性を向上させる目的で使用するアルミナ粒子は粒子状の酸化アルミニウムであって平均粒子径が0.1～20μmの粉末状態のものが好ましい。塗料中への分散安定性、形成された塗膜表面の平滑性が良好な点から平均粒子径が0.1～1.0μmの範囲のものが特に好ましい。アルミナ粒子以外の充填材として硬質の炭化ケイ素などを使用することも知られているが、これらの場合、アルミナ粒子に比べて得られる塗膜の耐摩耗性が劣る。

【0015】PTFEとPAIとの組成は重量比で5～10/95～90である。PTFE/PAIが5/95より小さくなると得られる塗膜の摩擦係数が高くなり、また耐焼付き性が低下する。10/90よりも大きくなると得られる塗膜の耐摩耗性が低下する。

【0016】アルミナ粒子はPTFEとPAIの合計量100重量部に対して5～10重量部配合される。配合量が少なくても耐摩耗性の向上効果が不充分であり、多すぎても耐摩耗性が低下してしまう。

【0017】アルミナ粒子と同じく耐摩耗性を向上させる目的でチッ化ケイ素のウイスキーまたは粒子を配合してもよい。ウイスキーとしては通常、長さ1～500μmでアスペクト比10～500のものがあげられるが、これらに限定されるものではない。粒子としては平均粒子径が0.1～5.0μm程度のものが好適である。配合量はPTFEとPAIの合計量100重量部に対して1～10重量部、好ましくは3～8重量部である。この範囲内にあるときは、耐摩耗性を向上させる効果が高い。

✓【0018】本発明の実施に際しては、上記PTFE、PAIおよびアルミナ粒子またはチッ化ケイ素ウイスキーもしくは粒子以外に塗装性や塗膜特性の改善を目的として溶剤、固体潤滑剤、顔料、分散安定剤、表面調整剤、チキソトロピー性付与剤、消泡剤、粘度調節剤、ゲル化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤、色分け防止剤、皮張り防止剤、スリ傷防止剤、防カビ剤、抗菌剤、酸化防止剤、帯電防止剤、シランカップリング剤などの種々の添加剤を使用することができる。

【0019】本発明に使用することができる溶剤は塗膜形成樹脂を溶解するものであれば特に限定されるものではない。たとえばPAIを溶解するN-メチル-2-ピロリドンやジメチルアセトアミドなどの含窒素系溶剤；その他γ-ブチロラクトンなどの含酸素系溶剤；キシレンやトルエンなどの芳香族炭化水素類、酢酸ブチルなどのエステル類、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、ブチルセロソルブなどのグリコールエーテル類、1-ブタノールなどのアルコール類、ミネラルスピリットやソルベッソ（エクソン化学（株）製）に代表される石

(4)

油系混合溶剤などの炭化水素系溶剤などを例示することができる。

【0020】固体潤滑剤としては二硫化モリブデン、二硫化タングステンなどの硫化物、フッ化黒鉛、黒鉛などを例示することができる。

✓【0021】本発明に使用することができる顔料としてはカーボン、酸化チタン、酸化鉄、炭酸カルシウムなどを例示することができる。

【0022】分散安定剤としては界面活性剤、詳しくは陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤を例示ことができ、含フッ素系のものが推奨されるが、限定されるものではない。

【0023】表面調整剤はレベリング性とハジキを防止する目的で用いられるが、たとえばアクリルオリゴマー系重合体、ジメチルポリシロキサンなどのポリシロキサン系重合体を例示することができる。

【0024】チキソトロピー性付与剤としてはベントナイト、金属セッケン、酸化ポリエチレンワックス、ポリアמידワックス、シリカ（二酸化ケイ素）などを例示することができる。

【0025】塗装方法としては従来の公知の塗装方法が採用できる。塗装には、ハケ、ローラー、ロールコーター、エアースプレー、エアレススプレー、静電塗装機、浸漬塗装機、電着塗装機、スクリーン印刷機など従来公知の塗装器具を使用することができる。

【0026】本発明の塗料組成物は常法に従い、PTFE、PAI、アルミナ粒子、チッ化ケイ素ウイスカーまたは粒子、要すれば分散安定剤、顔料、溶剤などを混合分散して調製する。

【0027】本発明の塗料組成物はアルミニウム、鉄あるいはこれらの合金類などの金属基材に適用可能である。また、必要に応じて基材にアルカリ脱脂などの予備処理、ショットブラスト、エッチング、化成処理などの

表面処理を行なってもよく、適宜アンダーコートやプレコートを施した後に本発明の組成物を塗装することができる。塗膜は塗装後、50～180℃の温度範囲で1～60分間乾燥させ、160～280℃、好ましくは160～200℃の温度範囲で10～180分間焼成を行なう。焼成後の塗膜の膜厚は特に限定されないが通常1～100μm、好ましくは5～50μm程度である。

【0028】かくして得られる塗装物は耐熱性、耐油性、摺動特性（耐焼付き性、低摩擦係数、耐摩耗性）に優れ、内燃機関のピストンスカート外周面に好適に適用されるが、たとえば、電気製品（電子レンジ、トースター、洗濯機、ヘアドライヤー、カセットデッキ、コンパクトディスクプレーヤー、ビデオカメラ、ビデオデッキ、エアコンディショナーの室内機、室外機、空気清浄機など）、事務機機（ファクシミリ、複写機、写真機、椅子、時計、電子白板、はさみなど）、自動車、厨房器具類（レンジフード、換気扇など）、住宅用建材（シャッター、ブラインド、カーテンレール、アコーディオンカーテン、門扉、鍵、ロールスクリーンなど）、油圧機器などの摺動部分にも使用可能である。

【0029】

【実施例】つぎに実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はかかる実施例にのみ限定されるものではない。

【0030】実施例1～3および比較例1～6

PTFE、PAI、アルミナ粒子およびチッ化ケイ素ウイスカーを表1に示す重量比とし、表2に示す組成（重量部）にしたがって、ポリアミドイミド樹脂（PAI）ワニス、フッ素樹脂、カーボンブラック、メチルイソブチルケトン、N-メチル-2-ピロリドン、その他の添加剤をサンドミルにて2時間混合分散することにより塗料組成物を調製した。

【0031】

【表1】

(5)

表 1

	PAI/フッ素樹脂	アルミナ粒子	チッ化ケイ素 ウィスカー
比較例1	80/20	—	—
比較例2	80/20	6.56	—
実施例1	90/10	6.83	—
実施例2	95/5	6.95	—
比較例3	95/5	—	—
比較例4	95/5	12.5	—
比較例5	100/0	28.3	—
実施例3	90/10	—	4.51
比較例6	100/0	—	4.68

【0032】

【表2】

表 2

	PAI ウニス	フッ素樹脂	カーボン ブラック	窒化珪素 ウィスカ	アルミナ 粒 子	シリカ	シリコン オイル溶液	含フッ素系 界面活性剤	メチルイソ ブチルケトン	N-メチルー 2-ピロリドン
比較例1	55.54	3.75	0.54	—	—	0.48	0.48	0.18	24.0	15.0
比較例2	52.12	3.52	0.51	—	1.19	0.48	0.48	0.18	24.0	17.5
実施例1	58.49	1.75	0.51	—	1.23	0.48	0.48	0.18	24.0	12.9
実施例2	61.67	0.88	0.51	—	1.25	0.48	0.48	0.18	24.0	10.6
比較例3	65.96	0.94	0.54	—	—	0.48	0.48	0.18	24.0	7.42
比較例4	58.63	0.83	0.48	—	2.14	0.48	0.48	0.18	24.0	12.8
比較例5	54.12	—	0.42	—	4.25	0.48	0.48	0.18	24.0	16.1
実施例3	62.08	1.86	0.54	0.84	—	—	—	—	24.0	10.7
比較例6	68.86	—	0.54	0.87	—	—	—	—	24.0	5.73

【0033】ワニス：樹脂固形分27%（溶剤成分：N-メチルー2-ピロリドンが54.75重量%、キシレンが18.25重量%）

フッ素樹脂：低分子量PTFE粉末（数平均分子量約20万、平均粒子径約10 μ m。ただし、実施例3で用いたフッ素樹脂はテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）と高分子量PTFEとの混合物である。

シリカ：平均粒子径7nm

シリコンオイル溶液：10重量%トルエン溶液

含フッ素系界面活性剤：DS-451（ダイキン工業（株）製）

【0034】得られた塗料組成物をあらかじめ脱脂処理を施した摺動特性測定用のアルミニウム合金製テストピースにエアースプレーで塗装し、80～100℃で60

分間乾燥させた後、200℃で60分間焼成して膜厚が約20 μ mの塗膜を形成して塗装物を得た。

【0035】実施例1～3および比較例1～6で形成された塗膜の摺動特性を以下の方法で調べた。

【0036】（1）摩耗深さ

高面圧摩耗試験機を用い、アルミニウム合金を相手材として毎分160回転、荷重30kg、潤滑油中30分間摩耗させた後の摩耗深さを測定した。摩耗深さが5.0 μ m未満の場合、耐摩耗性が良好と判断した。

【0037】（2）焼付き荷重（耐焼付き性）

アルミニウム合金を相手材としてピンオンディスク摩耗試験機で毎分1000回転、荷重を毎分25kg上昇させ、焼付きが生ずる荷重を測定した。荷重500kgで焼付きが生じなかった場合、耐焼付き性が良好と判断した。

(6)

【0038】(3) 動摩擦係数
荷重を200kgとし、(2)と同じ条件で測定した。
動摩擦係数が0.03以下の場合、摩擦特性が良好と判断した。

上記(1)～(3)の評価結果がすべて良好であった場合に摺動特性の総合評価が良好と判定した。

【0040】

【表3】

【0039】(4) 摺動特性の総合評価

表 3

	基本配合			摺動特性評価結果			
	PAI/フッ素樹脂	アルミナ粒子	チッ化ケイ素ウイスキー	摩耗深さ(μm)	焼付き荷重(kg)	動摩擦係数	総合評価
比較例1	80/20	—	—	塗膜剥離	488	0.022	不良
比較例2	80/20	6.56	—	9.35	>500	0.009	不良
実施例1	90/10	6.83	—	1.93	>500	0.009	良好
実施例2	95/5	6.95	—	1.83	>500	0.010	良好
比較例3	95/5	—	—	13.85	>500	0.025	不良
比較例4	95/5	12.5	—	5.23	475	0.018	不良
比較例5	100/0	28.3	—	2.18	463	0.014	不良
実施例3	90/10	—	4.51	3.40	>500	0.024	良好
比較例6	100/0	—	4.68	3.45	250	0.033	不良

【0041】

【発明の効果】本発明の塗料組成物は、基材、特にアルミニウム合金への密着性に優れ、しかも耐焼付き性、耐

摩耗性が良好で低摩擦係数の塗膜を与えることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 萩田 耕一郎
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 加藤 慎治
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム(参考) 4J038 CD122 DJ051 HA166 HA436
KA06 KA08 MA14 NA04 NA11
NA12 NA14 PA19 PB02 PB06
PB07 PB09 PB11 PC02